

NONAQUEOUS SOLVENT TYPE DISPERSING LIQUID

Patent number: JP59213428
Publication date: 1984-12-03
Inventor: UMEDA MINORU; TAMURA HIROSHI
Applicant: RICOH KK
Classification:
- **International:** B01F1/00; B01F17/34; C08K5/00; C08K5/09;
C08K5/16; C08L33/08; G03G9/12; G03G9/13;
C09K3/00; B01F1/00; B01F17/34; C08K5/00;
C08L33/00; G03G9/12; C09K3/00; (IPC1-7): B01F1/00;
C08K5/00; C08K5/09; C08K5/16; G03G9/12
- **European:**
Application number: JP19830086244 19830517
Priority number(s): JP19830086244 19830517

Report a data error here

Abstract of JP59213428

PURPOSE:To improve remarkably the stability of dispersion by incorporating a high molecular substance, contg. a monomer having groups of an acidic group organic substance, a basic group organic substance, and ester etc., into a nonpolar nonaqueous solvent. **CONSTITUTION:**Into a nonpolar nonaqueous solvent (e.g. pentane), a) an organic substance (e.g. formic acid) with an acidic group and without a basic group b) an organic substance (e.g. diethanolamine) with a basic group and without an acidic group, and c) a high molecular substance (e.g. octyl (metha) acrylate) contg. as a constituent a monomer C, which is compatible with said solvents and having ≥ 1 group selected from among a group of ester, ether, amide, cyano, hydroxyl, tri-fluoromethyl, and halogen, are incorporated as essential components. In this way, solid particles in the nonpolar nonaqueous solvent are electrically charged definitely by the ions, and the stability of dispersion is improved by utilizing the synergetic action of the steric and electrostatic effects.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

This Page Blank (uspto)

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—213428

⑬ Int. Cl.³
B 01 F 1/00
C 08 K 5/00
5/09
5/16
G 03 G 9/12

識別記号
CAM
CAM
CAM

庁内整理番号
6639—4G
6681—4J
6681—4J
6681—4J
7265—2H

⑭ 公開 昭和59年(1984)12月3日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑮ 非水溶媒系分散液

⑯ 特 願 昭58—86244

⑰ 出 願 昭58(1983)5月17日

⑱ 発 明 者 梅田実

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内

⑲ 発 明 者 田村宏

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内

⑳ 出 願 人 株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号

㉑ 代 理 人 弁理士 月村茂

外1名

明 細 書

1. 発明の名称

非水溶媒系分散液

2. 特許請求の範囲

1. 無極性の非水溶媒中に

a) 酸性基を有するが、塩基性基を持たない
有機物質、

b) 塩基性基を有するが、酸性基を持たない
有機物質及び

c) 前記溶媒と相溶性があり、且つエステル、
エーテル、アミド、シアノ、ヒドロキシル、
ニトロ、トリフロロメチル及びハロゲンよ
りなる群から選ばれた少くとも1つの基を
有するモノマーCを構成成分として含む高
分子物質、

を主成分として含有する非水溶媒系分散液。

2. 無極性の非水溶媒中に

a) 酸性基を有するが、塩基性基を持たない
有機物質及び

b) 塩基性基を有するが、酸性基を持たない

有機物質

を含み、且つ前記a)成分及びb)成分のうち少
なくとも一方の成分は前記溶媒と相溶性があ
り、且つエステル、エーテル、アミド、シア
ノ、ヒドロキシル、ニトロ、トリフロロメチ
ル及びハロゲンよりなる群から選ばれた少く
とも1つの基を有するモノマーCとの重合体
として存在する非水溶媒系分散液。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は塗料、特に電着塗料、接着剤、イン
ク、電子写真液体現像剤、ディスプレイ、磁性
流体等に有用な非水溶媒系分散液に関する。

従来技術

樹脂、顔料、磁性体等の粒子を適当な溶媒中
に分散した分散液においては非水溶媒系でも水
溶媒系でも分散粒子の安定性は重要な問題であ
る。このような分散粒子の安定性は一般に静電
効果或いは立体効果(吸着層効果とも呼ばれる)
が働くことにより得られることが知られている。

静電効果についてはDLVO理論が確立されており、この理論では電気二重層の広がり及び界面電位（いわゆる ζ 電位）が重要な因子となつてゐる。従つてこれらを形成するイオンの存在が必要となり、またこのようにイオンの存在が明確な水溶媒系ではいくつかの研究がなされている。一方、立体効果についてはDLVO理論に相当するものは未だ確立されていないが、非水溶媒系（主に石油系溶媒）では例えば次のような研究が知られている。即ちF.A.Waite, J.Oil Col. Chem. Assoc., 54, 342(1971)に記載される研究は安定な非水溶媒系分散液の基本的な製造法に関するもので、この方法は前記溶媒中で溶媒に分散させる粒子（溶媒に不溶）に対し相溶性のある成分と、前記溶媒に溶解する成分とを含むブロック又はグラフト共重合体を製造するというものである。この方法を利用したものとして特公昭40-7047号には炭化水素溶媒中で減成ゴムの存在下、メチルメタクリレート(MMA)をラジカル重合させて安定なポリメ

チルメタクリレート(PMMA)分散液を得る方法が記載されている。この方法で減成ゴムがPMMA粒子に吸着されることは考えられず、PMMA粒子が分散安定化している事実から、減成ゴムにMMAがグラフト重合していると考えられる。またこのグラフト重合体は不溶解部が粒子表面に会合し、溶解部が立体効果を持ち、その結果、粒子の分散安定性を維持するものと考えられている。

しかし従来、石油系溶媒、即ち無極性非プロトン溶媒のような非水溶媒系分散液に固体粒子を、明確にイオンで帯電させることにより充分安定に分散させることについては知られておらず、このため特に電着塗料、電子写真液体現像剤或はディスプレイ用の分散液の寿命には限度があつた。

目 的

本発明の目的は無極性非プロトン溶媒のような非水溶媒中に固体粒子をイオンにより明確にさせ、即ち従来、非水溶媒系に利用されて来た

立体効果と更に静電効果との相乗作用を利用することにより、長期安定性のある非水溶媒系分散液を提供することである。

構 成

本発明の非水溶媒系分散液は次の2種である。

第一の発明は無極性の非水溶媒中にa)酸性基を有するが、塩基性基を持たない有機物質、b)塩基性基を有するが、酸性基を持たない有機物質、及びc)前記溶媒と相溶性があり、且つエステル、エーテル、アミド、シアノ、ヒドロキシ、ニトロ、トリフロロメチル及びハロゲンよりなる群から選ばれた少なくとも1つの基を有するモノマーCを構成成分として含む高分子物質、を主成分として含有することを特徴とするものであり、第二の発明は無極性の非水溶媒中にa)酸性基を有するが、塩基性基を持たない有機物質、及びb)塩基性基を有するが、酸性基を持たない有機物質を含み、且つ前記a)成分及びb)成分のうち少なくとも一方の成分は、前記溶媒と相溶性があり、且つエステル、エーテルアミド、

シアノ、ヒドロキシ、ニトロ、トリフロロメチル及びハロゲンよりなる群から選ばれた少なくとも1つの基を有するモノマーCとの重合体として存在することを特徴とするものである。

前述のように従来の非水溶媒、特に無極性非プロトン溶媒系分散液においてはイオン又は電荷の存在は不明確であつた。これはこの種の溶媒中ではイオンと溶媒分子、即ち双極子間で相互作用（溶媒和）が起こり難いためと考えられる。そこで本発明者らは前記a), b), c)の3成分を含む(a), b)のいずれかの成分はC成分との共重合体として存在してもよい無極性非プロトン溶媒系分散液について種々実験した結果、前記溶媒中ではa)及びb)成分は π -塩基イオン解離を起こしていることを見出した。またイオン-双極子相互作用、即ち溶媒和が存在することも示唆された。こうして本発明者らは前記溶媒中にa), b), c)の3成分が存在すると、c)成分中の極性基の溶媒和を介した π -塩基間のイオン解離により、無極性非プロトン溶媒中におい

ても安定にイオンが存在し得ることを見出した。この事実(a), b) 両成分が溶媒に可溶な成分であつても不溶な成分であつても同様に観察された。また本発明者らは前述のように(a), b), c) の3成分を含む系において更に顔料、金属酸化物等の固体粒子を共存させると、これにa)又はb)成分の酸基又は塩基性基が化学結合、吸着等により固定されてc)成分の溶媒和を介してイオン解離が固体粒子表面と溶媒との界面で起こり、その結果、固体粒子は一様に正又は負の極性に帯電すると共にこの静電効果と更に立体効果との相乗作用により固体粒子は従来よりも安定に分散されることを見出した。更に本発明者らは前記イオン量及び帯電量は(a), b), c)各成分の種類や量で制御できることを見出した。

本発明は以上のような知見に基づくものである。

本発明で分散媒として使用される無極性の非水溶媒としてはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、リグロ

イン、ソルベントナフサ等(市販品としてはエクソン社製アイソパーH, G, L, K; シエル石油社製シエルゾール等がある)の脂肪族炭化水素やベンゼン、トルエン、キシレン、アルキルベンゼン等の芳香族炭化水素が挙げられる。

一方、本発明で分散質として使用される前記(a), b), c)の各成分の具体例は次の通りである。

a)成分(酸性基を有するが、塩基性基を持たない有機物質)の例:

a)-(1)飽和脂肪族又は芳香族カルボン酸:

酸、酢酸、グリコール酸、オクタン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、シアノ酢酸、トリメチル酢酸、モノフルオロ酢酸、モノプロモ酢酸、メトキシ酢酸、メルカプト酢酸、シクロヘキサンモノカルボン酸、乳酸、ノナン酸、ピルビン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、プロピオン酸、酪酸、レプリン酸、アジピン酸、アゼライン酸、オキサロ酢酸、クエン酸、グルタル酸、コハク酸、蓚酸、酒石酸、ナフ

トエ酸、フェニル酢酸、フェノキシ酢酸、ベンゼンジカルボン酸、マンデル酸、ピクリン酸、ジニトロフェノール等があり、これらは単独で使用できる。

a)-(2)酸性基を有するモノマーを構成成分とする重合体:

下記(i)のモノマーの少くとも1種から得られる重合体の他、(i)のモノマーと下記(ii)及び/又は(iii)のモノマーとの重合体が挙げられる。

(i)酸性基を有するモノマーの例:

(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸、桂皮酸、クロトン酸、ビニル安息香酸、2-メタクリロキシエチルコハク酸、2-メタクリロキシエチルマレイン酸、2-メタクリロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-メタクリロキシエチルトリメリット酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ステレン

スルホン酸、2-スルホエチルメタクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-クロロアミドホスホキシプロピルメタクリレート、2-メタクリロキシエチルアジドホスフェート、ヒドロキシステレン等が挙げられる。

(ii) 極性モノマー:

2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-プロピルメタクリレート、2-クロロエチル(メタ)アクリレート、2, 3-ジプロモプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、イソブチル-2-シアノアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、エチル-2-シアノアクリレート、メタクリルアセトン、テトラヒドロフルフリルメタ

クリレート、トリフロロエチルメタクリレート、p-ニトロステレン等が挙げられる。

付) 多官能性モノマー:

ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールトリ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールヘキサントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリットテトラ(メタ)アクリレート、1,3-ジブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、

トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

b) 成分(塩基性基を有するが、酸性基と持たない有機物質)の例:

b)-(1) 有機塩基:

2-アミノエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、シクロヘキシルアミン、トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミン、ブチルアミン、1,6-ヘキサジオールアミン、ヘキシルアミン、ジヘキシルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、アニリン、クロロアニリン、ジニトロアニリン、ジメチルアニリン、ニトロアニリン、メチルアニリン、ベンジルアミン、メチルベンジルアミン、グリシン、イミダゾール、ピペリジン、ピリジン、アミノピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、モノメチルピリジン、ピ

リドキシリン、ピロリジン、ピペラジン、ピペリジン、ベンゾイミダゾール、プリン、システイン等が挙げられ、単独で使用する事ができる。

b)-(2) 塩基性基を有するモノマーを構成成分とする重合体又は共重合体:

下記(イ)のモノマーの少くとも1種から得られる重合体の他、(イ)のモノマーと前記(ロ)及び/又は(ハ)のモノマーとの重合体が挙げられる。

(イ) 塩基性基を有するモノマーの例:

N-メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジブチルアミノエチルアクリレート、N-フェニルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジフェニルアミノエチルメタクリレート、アミノ

ステレン、ジメチルアミノステレン、N-メチルアミノエチルステレン、ジメチルアミノエトキシステレン、ジフェニルアミノエチルステレン、N-フェニルアミノエチルステレン、ビニルピロリドン、2-N-ピペリジリエチル(メタ)アクリレート、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-ビニル-6-メチルピリジン、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジブチルメタクリルアミド等が挙げられる。

c) 成分(高分子物質)の例:

便宜上、モノマーCの例から説明する。

モノマーCの例:

2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート[※]、オクタール(メタ)アクリレート[※]、ノニル(メタ)アクリレート[※]、デシル(メタ)アクリレート[※]、ラウリル(メタ)アクリレート[※]、ステアリル(メタ)アクリレート[※]、ビニルラウレ

一、ラウリルメタクリルアミド、ステアリルメタクリルアミド、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、スチレン、ビニルトルエン、ビニルアセテート等が挙げられる。以上のモノマーはいずれも芳香族炭化水素に可溶であるが、 \times 印のものは脂肪族炭化水素にも可溶である。

従つて第一発明で使用される、モノマーCを構成成分として含む高分子物質としてはモノマーCの少くとも1種から得られる重合体が挙げられるが、その他にモノマーCと前記(a)及び/又は(b)のモノマーとの重合体やビニルモノマー、例えばエチレン、プロピレン、ブタジエン、イ

ソブレン等との重合体も使用できる。その他、(c)の高分子物質として長鎖3官能性化合物の重合体(縮重合体)、例えばポリエステル、ポリエーテル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリ尿素等も使用可能である。

一方、第二発明に用いられる(a)又は(b)成分とモノマーCとの重合体としては、(a)成分とモノマーCとの重合体については前記(a)のモノマーとモノマーCとの重合体、又は(b)のモノマーと前記(a)及び/又は(b)のモノマーとの重合体が、また(b)成分とモノマーCとの重合体については前記(b)のモノマーとモノマーCとの重合体、又は(a)のモノマーと(a)及び/又は(b)のモノマーとモノマーCとの重合体が挙げられる。

第一発明及び第二発明において(a)成分、(b)成分及び(c)成分(又はモノマーC)の各成分の使用量は使用目的によつても若干異なるが、一般に3成分系の場合、(a):(b):(c)の重量比は10~90:10~90:0.5~70程度が適当である。

本発明の分散液には以上の成分の他、無極性

非水溶媒に不溶な固体粒子を添加することができる。このような固体粒子としては各種不溶性の樹脂、顔料、金属、金属酸化物、ワックス状物質(例えば低分子ポリオレフィン、ワックス)、化学薬品(例えば農薬)、膨張剤等が挙げられる。また使用目的によつては非水溶媒に可溶な染料を分散液に添加するか、或いは分散質に化学結合させて分散液或いは分散質を着色させることもできる。なお固体粒子としてカーボンブラックや金属酸化物のようにグラフト化等により化学結合可能な物質を用いた場合はこれらの物質に予め(a)又は(b)成分及び必要あればモノマーCを反応させることにより、酸性基又は塩基性基を化学結合させてもよい。

本発明の分散液を作るには第一発明の場合を例にとれば、前記(a) (b)及び(c)の各成分、及び必要あれば固体粒子を無極性非水溶媒中に混合分散すればよい。この場合、分散手段としてボールミル、サンドミル、アトライター等を用いてもよい。なお混合順序は特に限定されるもの

ではない。

効 果

以上のように本発明の分散液は(a)成分、(b)成分及び(c)成分(又はモノマーC)を組合わせ使用することにより、無極性非プロトン溶媒のような非水溶媒中に固体粒子をイオンにより明確に帯電させ、即ち立体効果と静電効果との相乗作用を利用することにより、分散安定性が著しく向上すると共に、特に電着塗料、電子写真液体現像剤、ディスプレイ等の用途にきわめて有用となつた。

以下に本発明を実施例によつて説明する。なお部は全て重量部である。

実 施 例 1

攪拌機、温度計及び遊流冷却器を備えた反応容器に、アイソパーG500部を採り、90℃に加熱した。この中にステアリルメタクリレート80部、ラウリルメタクリレート85部、ジエチレングリコールジメタクリレート30部、メタクリル酸5部及びベンゾイルパーオキシイ

ド3部よりなる溶液を2時間に亘つて滴下した。次いで同温度で5時間攪拌を続け、反応を終了した。こうして粒径8~10 μ mの樹脂を含む分散液A-(1)が重合率96.5%で得られた。

一方、同様な反応容器にアイソパーG200部、アイソパーH200部を採り、85℃に加熱した。この中にオクチルメタクリレート190部、ラウリルメタクリレート195部、ジエチルアミノエチルメタクリレート5部、アゾビスイソブチロニトリル3部よりなる溶液を15時間に亘つて滴下した。ついで90℃に昇温し、この温度で4時間攪拌し、反応を終了した。均一で透明な樹脂溶液B-(1)が重合率99.1%で得られた。なおA-(1)とB-(1)との導電率はそれぞれの溶剤のそれと同じであつた。

次に樹脂分散液A-(1)100部と脂肪溶液B-(1)70部とを混合攪拌して本発明の非水溶媒系分散液を作つた。このものの導電率は $3.3 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、帯電していることが判つた。次にこの混合分散液に直流電圧を印加すると、

1部を加え、これを実施例1で得られた樹脂分散液A-(1)100部と混合攪拌して本発明の非水溶媒系分散液を作つた。このものの導電率は $3.1 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、帯電していることが判つた。次にこの混合分散液に直流電圧を印加すると、分散粒子は全て陽極に電着され、液は透明化した。この残液の導電率は $2.2 \times 10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と溶媒(アイソパーG)単独の場合と同程度に低かつた。

実施例 3

実施例1で用いた反応容器にアイソパーG300部及びアイソパーH100部を採り、90℃に加熱した。この中にビニルステアレート100部、2-エチルヘキシルメタクリレート100部、ラウリルアクリレート50部及び2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルアクリレート80部、テトラヒドロフルフリルメタクリレート60部、アクリル酸10部及びベンゾイルパーオキサイド5部よりなる溶液を2時間に亘つて滴下した。次いで同温度で5時間攪拌し、

分散粒子は全て陽極に電着され、液は透明になつた。この液(以下残液という)の導電率は $2.2 \times 10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、溶媒(アイソパーG)単独の場合と殆んど同じく低かつた。

以上のような導電率の相違から樹脂分散液A-(1)と樹脂溶液B-(1)との混合により、分散粒子は始めて帯電することが判る。

実施例 2

実施例1で用いた反応容器にアイソパーG100部及びアイソパーH300部を採り、90℃に加熱した。この中にビニルラウレート200部、セチルメタクリレート160部、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート40部及びベンゾイルパーオキサイドよりなる溶液を3時間に亘つて滴下した。次いで95℃に昇温し、この温度で3時間攪拌し、反応を終了した。均一透明な樹脂溶液B-(2)が重合率97.0%で得られた。なおB-(2)の導電率は溶媒のそれと同じであつた。

次にこの樹脂溶液B-(2)にトリエチルアミン

反応を終了した。こうして乳白色の樹脂分散液A-(3)が重合率94.8%で得られた。

一方、同様な反応容器にアイソパーH400部を採り、80℃に加熱した。この中に2-エチルヘキシルアクリレート100部、セチルメタクリレート200部、ステアリルメタクリレート80部、ビニルピロリドン10部、N-メチルアミノエチルアクリレート10部及びアゾビスイソブチロニトリル5部よりなる溶液を4時間に亘つて滴下した。次いで85℃に昇温し、この温度で4時間攪拌し、反応終了した。こうして透明で均一な樹脂溶液B-(3)が重合率96.0%で得られた。なおA-(3)及びB-(3)の導電率はそれぞれ溶剤の導電率と同じであつた。

次に樹脂分散液A-(3)100部と樹脂溶液B-(3)100部とを混合攪拌して乳白色の本発明の非水溶媒系分散液を作つた。このものの導電率は $2.7 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、帯電していることが判つた。次にこの混合分散液に直流電圧を印加すると、陽極のみ白色を呈し、また液は透明化

し、分散粒子は全て電着することが判つた。この時の残液の導電率は $2.2 \times 10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、溶媒（アイソパー G + アイソパー H）単独の場合と同程度に低かつた。

実施例 4

実施例 3 で得られた樹脂分散液 A - (3) 100 部に 2-エチルヘキシルアミン 2 部を加え、よく攪拌して本発明の非水溶媒系分散液を作つた。この分散液の導電率は $2.6 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、帯電していることが判つた。次にこの分散液に直流電圧を印加すると、陽極のみ白色を呈し、液は透明化し、全分散粒子の電着が認められた。この時の残液の導電率は $2.2 \times 10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と溶媒（アイソパー G + アイソパー H）単独の場合と同程度に低かつた。

実施例 5

実施例 1 で用いた反応容器にアイソパー H 300 部、イソドデカン 200 部を採り、80℃に加熱した。この中にラウリルメタクリレート 115 部、ラウリルメタクリルアミド 50 部、

$2.5 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、帯電していることが判つた。次にこの混合分散液に直流電圧を印加すると、分散粒子は全て陰極に電着され、液は透明になつた。この時の残液の導電率は $2.4 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、溶媒（アイソパー H + イソドデカン + キシレン）単独の場合と同程度に低かつた。

実施例 6

実施例 5 で得られた混合分散液に更に酷酸 1 部を加え、よく攪拌すると分散液の導電率は $2.7 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ に上昇した。これに直流電圧を印加すると、同様に分散粒子は全て陰極に電着され、液は透明化した。この時の残液の導電率は $2.4 \times 10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であつた。

実施例 7

実施例 5 の樹脂溶液の製造に用いた反応容器に無水マレイン酸 147 部及びペンタエリスリツト 102 部を採り、窒素雰囲気中で 200℃以下で加熱還流させながら、生成する水を共沸蒸留により理論量になる迄、除去し、反応を終了した。こうして酸価 38.4 の固形ポリエステ

トリエチレングリコールトリメタクリレート 25 部、ジ-tert-ブチルアミノエチルアクリレート 10 部及びアゾビスイソブチロニトリル 5 部よりなる溶液を 3 時間に亘つて滴下した。次いで 85℃に昇温し、この温度で 4 時間攪拌し、反応を終了した。こうして粒径 8~12 μm の樹脂分散液 A - (5) が重合率 94.5% で得られた。

一方、攪拌機、温度計、逆流冷却器及び脱水装置を備えた反応容器に 1,2-ヒドロキシステアリン酸 350 部及びキシレン 50 部を採り、窒素雰囲気中で 190℃に加熱還流させながら、生じた水を共沸蒸留により理論量になる迄、除去し、反応を終了した。こうして酸価 9.6 のポリエステル樹脂溶液 B - (5) が得られた。なお A - (5) 及び B - (5) の導電率はそれぞれの溶剤の導電率と同じであつた。

次に樹脂分散液 A - (5) 100 部と樹脂溶液 B - (5) 25 部とを混合攪拌して本発明の非水溶媒系樹脂分散液を作つた。このものの導電率は

ル樹脂を得た。

次にこのポリエステルを粉碎し、これを実施例 1 で得た樹脂溶液 B - (1) 70 部及びアイソパー G 180 部と混合し、サンドミルで分散して本発明の非水溶媒系分散液を作成した。このものの導電率は $2.9 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、帯電していた。次にこの分散液に直流電圧を印加すると、ポリエステル粒子は全て陽極に電着され、液は透明化した。この時の残液の導電率は $2.5 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、溶媒（アイソパー G）単独の場合と同程度に低かつた。

（以下余白）

実施例 8

常法によりオクタメチレンジイソシアネート 120 部及びノナメチレンジアミン 94 部を無水アニソール中で付加反応せしめ、塩基度 4.65 の白色樹脂粉末（ポリ尿素）A-(8)を得た。

一方、実施例 1 の反応容器にジオキサン 470 部、ビニルラウレート 100 部、オクチルアクリレート 100 部及びデシルメタクリレート 70 部を採り、70℃に加熱し、この中に 2,3-ジヒドロキシプロピルアクリレート 20 部、イタコン酸 5 部、ビニルスルホン酸 5 部、ベンゾイルパーオキサイド 5 部、ジオキサン 10 部及び水 20 部よりなる溶液を 1.5 時間で滴下する。次いで、90℃まで昇温し、6 時間反応させ、重合を終了した。得られた樹脂はアルコールに沈殿させた後、真空乾燥した。重合率は 92%であつた。これを樹脂 B-(8)とする。

次に樹脂粉末 A-(8) 50 部と樹脂 B-(8) 30 部との混合物にシエルゾール 220 部を加え、サンドミルで分散して本発明の非水溶媒系分散

終了した。こうして粒径 10~12 μ の樹脂分散液 A-(9)が重合率 94.1%で得られた。

一方、同様な反応容器にジオキサン 450 部、ビニルトルエン 50 部、エチルメタクリレート 75 部及びベンジルメタクリレート 60 部を採り、75℃に加熱する。この中にメトキシポリエチレングリコールメタクリレート（分子量 468）5 部、2-メタクリロキシエチルアシッドホスフェート 10 部、ベンゾイルパーオキサイド 3 部、ジオキサン 30 部及び水 20 部よりなる溶液を 1 時間で滴下した。次いで 90℃まで昇温し、この温度で 4 時間攪拌して反応を終了した。得られた樹脂をアルコールに沈殿させた後、真空乾燥した。重合率は 91%であつた。これを樹脂 B-(9)とする。

次に樹脂分散液 A-(9) 100 部に樹脂 B-(9) 10 部を加え、よく混合攪拌して本発明の非水溶媒系分散液を作つた。このものの導電率は $3.6 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、帯電していた。次にこの分散液に直流電圧を印加すると、分散粒子は全

液を作つた。このものの導電率は $3.8 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、帯電していた。これに直流電圧を印加すると、ポリ尿素粒子は全て陰極に電着され、液は透明になつた。この時の残液の導電率は $2.4 \times 10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と溶媒（シエルゾール）単独の場合と同程度に低かつた。

またシエルゾールの代りにトルエンを用いた他は同様にして本発明の非水溶媒系分散液を作つた。このものの導電率は $4.2 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、また残液の導電率は溶媒（トルエン）と同程度であつた。その他の性状は前記と同様であつた。

実施例 9

実施例 1 で用いた反応容器にトルエン 420 部及びキシレン 80 部を採り 80℃に加熱した。この中にスチレン 75 部、エトキシエチルメタクリレート 90 部、ジビニルベンゼン 20 部、アクリルクロライド 5 部、アミノスチレン 10 部及びアゾビスイソプロピロニトリル 5 部よりなる溶液を 2 時間に亘つて滴下した。次いで 85℃に昇温し、この温度で 5 時間攪拌して反応を

陰極に電着され、液は透明化した。この時の残液の導電率は $3.9 \times 10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、溶媒（トルエン+キシレン）単独の場合と同程度に低かつた。

実施例 10

実施例 9 の樹脂分散液 A-(9)にフェニル酢酸 0.5 部を加え、よく攪拌して本発明の非水溶媒系分散液を作つた。このものの導電率は $4.0 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、帯電していた。また残液の導電率は $3.6 \times 10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であつた。その他の性能は実施例 9 と同様である。

実施例 11

実施例 1 で用いた反応容器に、無水マレイン酸 147 部及び 1,6-ヘキサジオール 177 部を採り、窒素雰囲気下 90℃で 30 分反応させた。得られた白色固型物はポリエステル樹脂で、酸価は 255.0 であつた。なおこの酸価はハーフエステルの理論酸価 259.4 とよく一致する。この白色固型物 10 部をポリラウリルメタクリレート 50 部に加えて加熱溶解し、さらに、実

施例 9 で得た樹脂分散液 A - (9) を 140 部加えてよく混合し本発明の非水溶媒系分散液を作った。このものの導電率は $4.6 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、また直流電圧を印加すると、分散粒子は全て陽極に電着された。この時の残液の導電率は $3.8 \times 10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、溶媒（トルエン+キシレン）並に低かった。

実施例 12

実施例 1 で用いた反応容器にトルエン 250 部及びシクロヘキササン 150 部を採り、90℃に加熱した。この中にブチルアクリレート 50 部、メチルメタクリレート 70 部、シクロヘキシルメタクリレート 40 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 85 部、2,3-ジブロムプロピルアクリレート 50 部、ニトロステレン 10 部、ステレンスルホン酸 5 部、ベンゾイルパーオキサイド 3 部よりなる溶液を 5 時間に亘って滴下した。次いで 95℃で 2 時間攪拌して反応終了した。こうして乳白色の樹脂分散液 A - 02 が重合率 92.6% で得られた。

280 部、アイソパー L 220 部を採り 90℃に加熱する。この中にステアリルメタクリレート 725 部、セチルメタクリレート 80 部、メトキシポリプロピレングリコールメタクリレート（分子量 482）90 部、メタクリル酸 5 部、マレイン酸 25 部及びベンゾイルパーオキサイド 5 部よりなる溶液を 2 時間で滴下した後、同温度で 3 時間攪拌する。こうして重合率 97.7% の均一透明な樹脂溶液 A - (13) が得られた。この溶液の導電率は、 $2.2 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、前記アイソパーと同じであつた。

次に樹脂溶液 A - (13) 100 部、実施例 3 の樹脂溶液 B - (3) 60 部及び平均粒径 $0.2 \mu\text{m}$ の酸化鉄 15 部とをよく混合攪拌して本発明の非水溶媒系分散液を作った。このものの導電率は $2.8 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であつた。またこの分散液に直流電圧を印加すると、分散粒子は全て陽極に電着された。

実施例 14

実施例 13 の樹脂溶液 A - (13) 100 部に N

一方、反応容器にトルエン 160 部、キシレン 240 部を採り 85℃に加熱した。この中にオクチルアクリレート 120 部、シクロヘキシルメタクリレート 260 部、4-ビニルピリジン 20 部及びアゾビスイソブチロール 5 部よりなる溶液を 1 時間で滴下した。次いで同温度で 5 時間攪拌し、反応を終了した。こうして樹脂溶液 B - 02 が重合率 95.3% で得られた。

次に樹脂分散液 A - 02 100 部と樹脂溶液 100 部とをよく混合攪拌して本発明の乳白色の非水溶媒系分散液を作った。このものの導電率は $3.5 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、帯電していた。この分散液に直流電圧を印加すると、陽極のみ白色を呈し、樹脂が電着していることが判る。なお残液は透明であつた。この残液の導電率は $3.9 \times 10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、溶媒（トルエン+シクロヘキササン+キシレン）単独の場合と同程度に低かつた。

実施例 13

実施例 1 で用いた反応容器にアイソパー H

-メチルベンジルアミン 1 部と平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ のガラスビーズ 3 部とを加え、よく攪拌して本発明の非水溶媒系分散液を作った。このものの導電率は $2.9 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であつた。またこの分散液に直流電圧を印加すると、分散粒子は全て陽極に電着された。

実施例 15

実施例 1 で用いた反応容器にトルエン 500 部を採り 85℃に加熱する。この中にヘキシルメタクリレート 80 部、2-エトキシエチルメタクリレート 65 部、ベンジルアクリレート 15 部、テトラエチレングリコールアクリレート 70 部、N,N-ジブチルアクリルアミド 10 部、 β -N-ビベリジエチルメタクリレート 10 部及びアゾビスイソブチロニトリル 5 部よりなる溶液を 3 時間に亘って滴下した。次いで 90℃に昇温し、この温度で 2 時間攪拌して反応を終了した。こうして重合率 96.0% の均一透明樹脂溶液 A - (15) が得られた。この溶液の導電率は $2.7 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で溶媒（トル

エン)並の値であつた。

次にこの樹脂溶液 A - (15) 100 部にヘキサノ酸 1 部と平均粒径 $0.17 \mu\text{m}$ の Ni 微粒子 10 部とを加え、サンドミルで分散して本発明の非水溶媒系分散液を作つた。このものの導電率は $2.7 \times 10^{-11} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であつた。またこの分散液に直流電圧を印加すると、分散粒子は全て陰極に電着された。

実施例 16

実施例 15 の樹脂溶液 A - (15) 100 部に実施例 8 の樹脂 B - (8) 20 部及びトルエン 70 部を加え、さらにこの混合溶液にカーボンブラック 7 部を加えボールミルで分散して本発明の非水溶媒系分散液を作つた。このものの導電率は $3.0 \times 10^{-11} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であつた。またこの分散液に直流電圧を印加すると、分散粒子は全て陰極に電着された。

実施例 17

実施例 1 で用いた反応容器にアイソパー G 300 部ポリラウリルメタクリレート 80 部を

ブアゾビスイソプロチロニトリル 5 部よりなる溶液を 2 時間で滴下した。次いで 85°C に昇温し、この温度で 5 時間攪拌し、粒径 $9 \sim 12 \mu\text{m}$ の粒子を含む樹脂分散液を重合率 90.6% で得た。

次にこの分散液 100 部に実施例 5 のポリエステル樹脂溶液 B - (5) 20 部を加え、ボールミルで更に分散して平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の本発明の樹脂分散液を得た。この液の導電率は、 $2.6 \times 10^{-11} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で直流電圧を印加すると、分散粒子は陰極にのみ電着された。得られた透明残液の導電率は $3.9 \times 10^{-12} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、溶媒(トルエン+キシレン)並の値であつた。

実施例 19

実施例 1 で用いた反応容器にアイソパー H 450 部アイソパー G 350 部を採り 85°C に加熱する。この中にペンタエリスリトールテトラアクリレート 10 部、メチルメタクリレート 40 部、メチルアクリレート 40 部、アクリル酸 10 部及びベンゾイルパーオキサイド 5 部よりなる溶液を 1.5 時間で滴下する。次いで 90°C

とり 90°C に加熱する。この中にアイソパー G 100 部、ポリラウリルメタクリレート 20 部、メタクリル酸 50 部、イタコン酸 20 部、ベンゾイルパーオキサイド 3 部からなる溶液を 2 時間で滴下した。次いで同温度で 4 時間攪拌し、反応を終了した。こうして乳白色の樹脂分散液 A - (17) が重合率 92.0% で得られた。次にこの樹脂分散液 A - (17) 100 部に実施例 1 の樹脂溶液 B - (1) 100 部を加え、よく混合攪拌して本発明の非水溶媒系分散液を作つた。このものの導電率は $3.1 \times 10^{-11} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であつた。これに直流電圧を印加したところ、陽極だけが白色を呈し、樹脂が電着していることが判る。得られた透明残液の導電率は $2.4 \times 10^{-12} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、溶媒(アイソパー G)程度の値を示した。

実施例 18

実施例 1 で用いた反応容器にトルエン 400 部、キシレン 200 部を採り、 80°C に加熱する。この中にエチレングリコールジメタクリレート 80 部、ジエチルアミノステレン 20 部及

$^\circ\text{C}$ に昇温し、この温度で 5 時間攪拌して反応を終了した。こうして粒径 $8 \sim 12 \mu\text{m}$ の樹脂分散液 A - (19) が重合率 89.0% で得られた。

次にこの樹脂分散液 A - (19) 100 部に実施例 2 の樹脂溶液 B - (2) 25 部及びトリス(ヒドロキシメチル)メチルアミン 0.5 部を加え、超音波分散器でよく分散させ、本発明の非水溶媒系分散液を作つた。このものの導電率は $2.5 \times 10^{-11} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、直流電圧を印加すると、分散粒子は全て陽極に電着され、液は透明になつた。この時の残液の導電率は $2.2 \times 10^{-12} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、溶媒(アイソパー G + アイソパー H)並みに低かつた。

実施例 20

カーボンブラック 1 部を硝酸 3 部中に 50°C 3 時間浸漬させてカルボキシル基をその表面に導入したカーボンブラックを得た。このもののカルボキシル基数は炭酸水素ナトリウム法で定置したところ、 3.05×10^{-3} モル/g であつた。

次にこうして処理したカーボンブラック 50

部に実施例1,2の樹脂溶液B-(12)100部を加え、アトライターで分散して平均粒径 $0.18\mu\text{m}$ の本発明の非水溶媒系分散液を作った。このカーボンブラック分散液はきわめて安定で、50℃で3時間保存しても全く変化がなかった。次にこの分散液に直流電圧を印加したところ、黒色分散粒子は全て陽極に電着され、液は透明になった。

実施例21

実施例3の樹脂分散液A-(3)と樹脂溶液B-(3)との混合分散液100部に銅フタロシアニンジスルホン酸ナトリウム7部を添加し、よく混合攪拌して青色顔料分散液を作った。この分散液は少くとも5カ月は安定であつた。またこれに直流電圧を印加したところ、青色分散粒子は全て陽極に電着され、液は透明になった。

一方、比較のため混合分散液から樹脂溶液B-(3)を除いて作った青色顔料分散液の場合は製造時は比較的よく分散していたが、1週間内で顔料は全て沈降した。また製造時の分散液に直

流電圧を印加したが、分散粒子の電気泳動は観察されなかつた。

実施例22

実施例5の樹脂分散液A-(5)150部及びアイソパーHを実施例1で用いた反応容器に採り、90℃に加熱する。この中にメチルメタクリレート80部、エチルメタクリレート30部及びベンゾイルパーオキサイド3部よりなる溶液を4時間で滴下した後、95℃に昇温し、この温度で1時間攪拌し、反応を終了した。こうしてパール状の樹脂分散液A-(5)が得られた。

次にこの樹脂分散液A-(5)50部に実施例5の樹脂溶液B-(5)37.5部を加え、よく混合攪拌して応用例の樹脂分散液を作った。この分散液はきわめて安定で、6カ月保存後も全く沈降や凝集を生じなかつた。またこの分散液に直流電圧を印加すると、分散粒子は全て陰極に電着され、液は透明になった。

実施例23

実施例1の樹脂分散液A-(1)と樹脂溶液B-

(1)との混合分散液200部にカーボンブラック30部を加え、ボールミルで分散して平均粒径 $0.20\mu\text{m}$ のカーボンブラック分散液を作った。この分散液に直流電圧に印加すると、黒色分散粒子は全て陽極に電着され、液は透明になった。

次にこのカーボンブラック分散液200部をアイソパーG18で希釈して転写型電子写真複写機用液体現像剤を作った。この現像剤を用いて普通紙複写を行なつたところ、市販の現像剤に比べて全く遜色のない高品質の画像が形成された。しかも連続コピー時の耐久性は第1図(1は本実施例の現像剤、2は従来の現像剤)に示すようにこの従来品に比べて優れ、5万枚コピー後も得られた画像濃度は製造初期と殆んど変わりなかつた。

また第2図及び第4図に夫々コピー初期の本実施例及び従来の現像剤における直流電圧印加時の電流-時間曲線(1', 2'は夫々、本実施例及び従来の現像剤の電着後の残液)を、また第3図及び第5図に夫々、5万枚コピー後の本実

施例及び従来の現像剤における直流電圧印加時の電流-時間曲線を示す。これらの図から判るように本実施例の現像剤は連続コピー時も電気特性が殆んど変化しないため、安定な画質が得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例23で得られた現像剤及び従来の現像剤を用いて連続コピーを行なつた時の画像濃度とコピー枚数との関係図、第2図及び第4図は夫々、コピー初期の前記各現像剤における直流電圧印加時の電流と時間との関係図、また第3図及び第5図は夫々、5万枚コピー後の前記各現像剤における直流電圧印加時の電流と時間との関係図である。

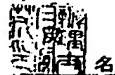
1…実施例23の現像剤 2…従来の現像剤

1'…実施例23の現像剤の電着後の残液

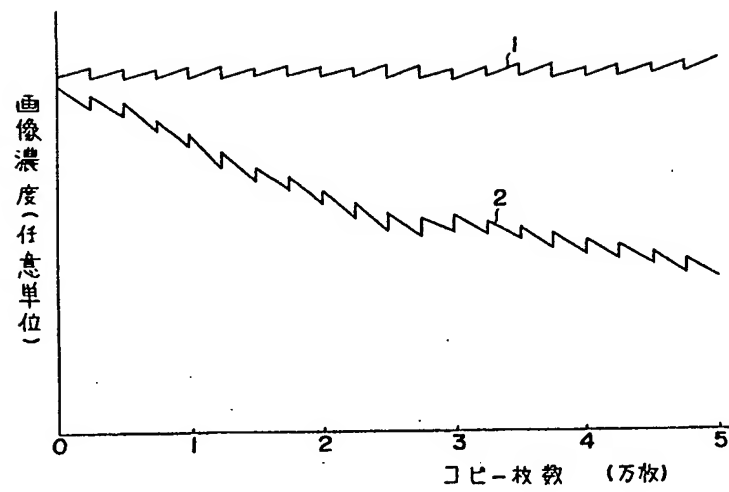
2'…従来の現像剤の電着後の残液

特許出願人 株式会社 リコー

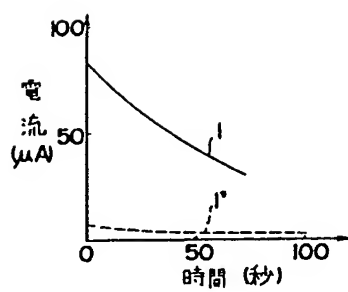
代理人 弁理士 月 村



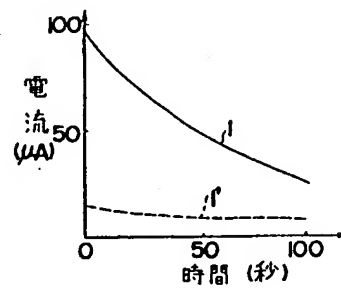
第 1 図



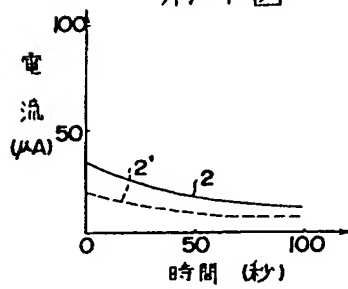
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

